

Requested Patent: DE3305866A1

Title:

THIOPHENE-CARBOXYLIC-ACID ESTERS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION
AND THEIR USE AS HERBICIDES. ;

Abstracted Patent: EP0116932 ;

Publication Date: 1984-08-29 ;

Inventor(s):

ACKER ROLF-DIETER DR.;; ROSSY PHILLIP A DR.;; WUERZER BRUNO
DIPL-LANDWIRT DR. ;

Applicant(s): BASF AG (DE) ;

Application Number: EP19840101466 19840213 ;

Priority Number(s): DE19833305866 19830219 ;

IPC Classification: C07D333/38; A01N47/36 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

Esters of the formula in which R is hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, halogenoalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, cycloalkyl, optionally substituted phenyl or benzyl and R' is alkyl, alkenyl, alkynyl, optionally substituted phenylalkyl, halogenoalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkylaminoalkyl, dialkylaminoalkyl, cycloalkyl or optionally substituted phenyl, their preparation and their use for controlling undesired vegetation.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3305866 A1**

⑤ Int. Cl. 3:
C07 D 333/38
A 01 N 47/36

⑳ Aktenzeichen: P 33 05 866.0
㉑ Anmeldetag: 19. 2. 83
㉒ Offenlegungstag: 23. 8. 84

DE 3305866 A1

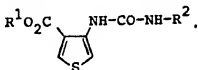
㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Acker, Rolf-Dieter, Dr., 6906 Leimen, DE; Rossy,
Phillip A., Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Wuerzer,
Bruno, Dr., 6701 Otterstadt, DE

Behördenstempel

⑤4 Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester der Formel



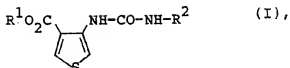
in der R¹ und R² die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

DE 3305866 A1

Patentansprüche

1. Thiophen-carbonester der Formel

5



in der

10

R^1 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkinyll, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylthioalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl und

15

R^2 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkinyll, $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ -Phenylalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylthioalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl bedeuten.

20

2. Herbizid, enthaltend einen Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1.

25

3. Herbizid, enthaltend inerte Zusatzstoffe und einen Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1.

30

4. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man die unerwünschten Pflanzen und/oder die von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhaltenden Flächen mit einer her-

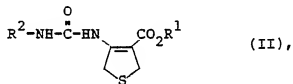
35

bizid wirksamen Menge eines Thiophen-carbonesters der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

5. Verwendung von Thiophen-carbonestern der Formel I gemäß Anspruch 1 bei der Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

6. Verfahren zur Herstellung von Thiophen-carbonestern der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

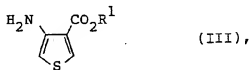
a) einen Dihydrothiophen-carbonester der Formel



in der R^1 und R^2 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,

mit einem Dehydrierungsmittel oder

b) eine Aminoverbindung der Formel



in der R^1 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, oder Salze dieser Aminoverbindung mit einem Isocyanat der Formel



in der R^2 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt.

5

10

15

20

25

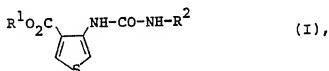
30

35

Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

- 5 Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung, Herbizide, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses mit diesen Wirkstoffen.

10 Es wurde gefunden, daß Thiophen-carbonester der Formel



15

in der

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_2 - C_{10} -Alkynyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl und

20

R^2 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_2 - C_{10} -Alkynyl, C_8 - C_{10} -Phenylalkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl bedeuten,

25

herbizid wirksam sind.

30

R^1 und R^2 in Formel I bedeuten unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_{10} -Alkenyl, vorzugsweise C_3 - C_4 -Alkenyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_{10} -Alkynyl,

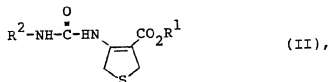
35

- vorzugsweise C_3-C_4 -Alkyl-, C_8-C_{10} -Phenylalkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_1-C_{10} -Halogenalkyl, vorzugsweise C_1-C_4 -Halogenalkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_2-C_{10} -Alkoxyalkyl oder C_2-C_{10} -Alkylthioalkyl, vorzugsweise C_2-C_4 -Alkoxy- oder Alkylthioalkyl, oder C_3-C_7 -Cycloalkyl, beispielsweise Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Pentyl-3, 1,2-Dimethyl-n-propyl, 1,3-Dimethyl-n-butyl, 1-Ethyl-2-methyl-n-propyl, 1,2,2-Trimethyl-n-propyl, 1,2-Dimethyl-n-hexyl, tert.-Amyl, Vinyl, Allyl, Methallyl, Crotyl, 2-Ethyl-hexen-2-yl, Hexen-5-yl, 2-Methyl-buten-2-yl, 2-Methyl-buten-1-yl-3, Butin-1-yl-3, Butin-2-yl, Buten-1-yl-3, Propargyl, 2-Methyl-buten-2-yl-4, 2-Methyl-buten-2-yl-4, 3-Methyl-buten-1-yl-3, 2-Phenylethyl, 2-Chlorethyl, 2-Chlor-n-propyl, 3-Chlor-n-propyl, 2-Chlor-isopropyl, 1-Chlormethyl-n-propyl, 2-Chlorbutyl-3, 2-Chlor-2-methyl-n-propyl, 2-Fluorbutyl-3, 2-Fluor-2-methyl-n-propyl, 2-Fluorisopropyl, Chlor-tert-butyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 3-Methoxy-n-propyl, Methoxyisopropyl, 3-Methoxy-n-butyl, 1-Methoxy-butyl-2, Ethoxy-tert-butyl, Methoxy-tert-butyl, 2-Methoxy-butyl, 4-Methoxy-n-butyl, Methylmercapto-ethyl, Ethylmercapto-ethyl, 3-Methylmercapto-n-propyl, 3-Methylmercapto-n-butyl, 1-Methylmercapto-butyl-2, Methylmercapto-tert-butyl, 2-Methylmercapto-n-butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.

- R^1 und R^2 können auch einen gegebenenfalls am Phenylring durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, substituierten Benzylrest, wie Benzyl, 2,6-Dichlorbenzyl, 2-Chlor-6-fluorbenzyl, 2,6-Difluorbenzyl, oder einen gegebenenfalls durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder C_1-C_4 -Alkyl substituierten Phenylrest, wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, bedeuten.

Man erhält die Thiophen-carbonester der Formel I

- a) durch Umsetzung von Dihydrothiophencarbonestern der Formel



- in der R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, mit Dehydrierungsmitteln, wie Sulfurylchlorid,

oder

- b) durch Umsetzung von Aminverbindungen der Formel



- in der R^1 die obengenannten Bedeutungen hat, oder ihrer Salze mit einem Isocyanat der Formel



- in der R^2 die obengenannten Bedeutungen hat.

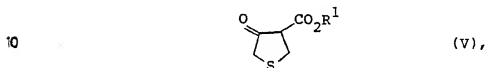
- Die Verfahrensvariante a) wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 20 und 60°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt.

Geeignete Dehydrierungsmittel sind beispielsweise Sulfurylchlorid und Chloranil.

Zur Erhöhung der Ausbeute kann das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert werden. Verbindung II kann in einem Überschuß oder Unterschuß von bis zu 25 Mol%, bezogen auf das Dehydrierungsmittel, eingesetzt werden.

5

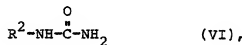
Die Dihydrothiophen-carbonester der Formel II lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Ketoestern der Formel



in der

R^1 die obengenannten Bedeutungen hat, mit Harnstoffen der Formel

15



in der

20 R^2 die obengenannten Bedeutungen hat, herstellen.

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 50 und 120°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird dem Reaktionsgemisch ein Kondensationsmittel zugesetzt, beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Schwefelsäure. Die Menge an Kondensationsmittel beträgt 0,1 bis 20 Mol%, bezogen auf Verbindung V.

30

Zur Erhöhung der Ausbeute kann das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert werden. Verbindung V kann in einem Überschuß oder Unterschuß von bis zu 25 Mol%, bezogen auf Verbindung VI, eingesetzt werden.

35

- Ketoester der Formel V, in der R^1 Methyl bedeutet, sind bekannt (J. Org. Chem. 45, 617 (1980)). Ketoester der Formel V, in der R^1 die für Formel I genannten Bedeutungen, mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, werden durch
- 5 Umesterung von C_1-C_3 -Alkylestern der Formel V mit Hydroxylverbindungen der Formel R^1OH , in der R^1 die für Formel I genannten Bedeutungen, mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, erhalten.
- 10 Bei dieser Reaktion werden zweckmäßigerweise basische oder saure Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Mol.%, bezogen auf Verbindung V, zugesetzt.
- Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise anorga-
- 15 nische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, oder auch aromatische Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure. Als basische Katalysatoren kommen tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und Alkaliver-
- 20 bindungen sowie entsprechende Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid,
- 25 Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natriumacetat, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin,
- 30 Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, Tribenzylamin, Tri-cyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Diisopropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin,
- 35 N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin,

N,N-Diethyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-aminopyridin,
 N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylpiperidin,
 N-Ethylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpyrrolidin,
 N-Methylimidazol, N-Ethylimidazol, N-Methylpyrrol, N-Ethyl-
 5 pyrrol, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methyl-
 hexamethylenimin, N-Ethylhexamethylenimin, Pyridin,
 Chinolin, alpha-Picolin, beta-Picolin, gamma-Picolin,
 Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetramethyl-
 ethyldiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethyldiamin, Chinox-
 10 alin, Chinazolin, N-Propyldiisopropylamin, N,N'-Dimethyl-
 cyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, Trifurylamin,
 Triethyldiamin.

Außer den vorgenannten anorganischen Basen kommen außerdem
 15 z.B. Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat,
 Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kalium-
 butyrat, Kaliumisobutyrat, Natriummethylat, Natrium-
 ethylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natrium-
 butylat, Natriumisobutylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-
 20 -tert.-butylat, Natriumethylenglykolat, Natriumpropylen-
 -(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdi-
 ethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdi-
 propylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat,
 Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat,
 25 Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat, Kalium-tert.-
 -butylat, Kaliumethylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-
 -glykolat, Kaliumpropylen-(1,3)-glykolat, Kaliumdiethylen-
 glykolat, Kaliumtriethylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-
 -glykolat in Betracht.

30

Die Herstellung eines Dihydrothiophen-carbonesters der
 Formel II wird durch folgendes Beispiel erläutert:

35

15,1 Gew.-Teile 3-Keto-1,5-dihydro-thiophen-4-carbonsäure-
 methylester, 14,2 Gew.-Teile Cyclohexylharnstoff und

- 0,5 Gew.-Teile p-Toluolsulfonsäure werden in 100 Gew.-Teilen Xylol 4 Stunden unter Rückfluß bei Verwendung eines Wasserabscheiders gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 20,3 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-N'-(3-methoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff vom Fp. 154 bis 155°C.

Entsprechend können beispielsweise folgende Dihydrothiophen-carbonester der Formel II erhalten werden.

10

| | R ¹ | R ² | Fp [°C] |
|----|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------|
| | CH ₃ | CH ₃ | 203-212 |
| | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 118-120 |
| 15 | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | 160-161 |
| | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | 123-125 |
| | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | 135-137 |
| | CH ₃ | Cyclohexyl | 154-155 |
| | CH ₃ | C ₆ H ₅ | 168-171 |
| 20 | CH ₃ | 4-Chlorphenyl | 184-187 |
| | CH ₃ | 3-Chlorphenyl | 183-185 |
| | CH ₃ | ClCH ₂ CH ₂ | 133-137 |
| | CH ₃ | CH ₃ CH(Cl)CH ₂ | 136-139 |
| | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 154-157 |
| 25 | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | 156-159 |
| | CH ₃ | C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ | 117-119 |
| | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | 100-103 |

- Die Verfahrensvariante b) wird mit ungefähr stöchiometrischen Substanzmengen, d.h. in einem Mengenverhältnis von etwa 0,8 bis 1,2 Mol Verbindung III zu Verbindung IV, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von -20 bis +50°C durchgeführt. Falls Verbindung V als Salz vorliegt, kann eine Base zugesetzt werden. Es kann dann entweder das

freie Amin isoliert werden, oder es werden Verbindungen der Formel V direkt zugegeben. Nach dem Einengen der Lösung reinigt man die Verbindungen der Formel I durch Umkristallisation oder Chromatographie.

5

Geeignete Basen sind tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und Alkaliverbindungen sowie entsprechende Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kalium-

10

hydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Mag-

15

nesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natriumacetat, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-

20

-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, Tribenzylamin, Tri-cyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N,N-Diethyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-aminopyridin,

25

N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpyrrolidin, N-Methylimidazol, N-Ethylimidazol, N-Methylpyrrol, N-Ethylpyrrol, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylhexamethylenimin, N-Ethylhexamethylenimin, Pyridin,

30

Chinolin, alpha-Picolin, beta-Picolin, gamma-Picolin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, Chinoxalin, Chinazolin, N-Propyldiisopropylamin, N,N'-Dimethylcyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, Trifurylamin, Triethylendiamin.

35

19.02.83

3305866

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - ¹²

O. Z. 0050/36386

Außer den vorgenannten anorganischen Basen kommen außerdem z.B. Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kaliumbutyrat, Kaliumisobutyrat, Natriummethylat, Natriumethylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natriumbutylat, Natriumisobutylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-tert.-butylat, Natriummethylenglykolat, Natriumpropylen-(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdiethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat, Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat, Kalium-tert.-butylat, Kaliummethylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-glykolat, Kaliumpropylen-(1,3)-glykolat, Kaliumdiethylen-glykolat, Kaliumtriethylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-glykolat in Betracht.

Als Lösungsmittel kommen für beide Verfahrensvarianten a) und b) sowie für das Verfahren zur Herstellung der Dihydrothiophen-carbonester der Formel II z.B. Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Tetrachlorethylen, 1,1,2,2- oder 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1- oder 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorethylen, Penta-chlorethan, o-, m-, p-Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, o-, p- und m-Dichlorbenzol, o-, p-, m-Dibrombenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, 1,2,4-Trichlorbenzol; Ether, z.B. Ethylpropylether, Methyl-tert.-butylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisopropylether, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, beta,beta'-Dichlordiethylether; Nitrokohlenwasserstoffe,

SASF Aktiengesellschaft

43
- 10 -

O.Z. 0050/36386

- wie Nitromethan, Nitroethan, Nitrobenzol, o-, m-, p-Chlor-nitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile, wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Pinan, Nonan, o-, m-, p-Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petrolether, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Tetralin; Ester, z.B. Ethylacetat, Acetessigester, Isobutylacetat; Amide, z.B. Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid; Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon; und entsprechende Gemische in Betracht. Zweckmäßigerweise verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.%, vorzugsweise von 200 bis 700 Gew.%, bezogen auf Ausgangsstoff II bzw. IV.

- Beide Verfahren können kontinuierlich oder diskontinuierlich, drucklos oder unter Druck, durchgeführt werden; der Einfachheit halber wird Atmosphärendruck bevorzugt.

Beispiel 1

- 9,3 Gew.-Teile 3-Amino-4-methoxycarbonyl-thiophen-hydrochlorid, 6,0 Gew.-Teile Triethylamin, 7,4 Gew.-Teile Cyclohexylisocyanat und 30 Gew.-Teile Acetonitril werden zusammengegeben und 3 Stunden bei 25°C gerührt. Nach dem Einengen wird der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 4,5 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-N'-(3-methoxycarbonyl-thien-4-yl)-harnstoff vom Fp. 108 bis 114°C.

19-02-83

3305866

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/36386

Beispiel 2

9,0 Gew.-Teile N-(n-Propyl)-N'-(3-isobutoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff werden in 55 Teilen trockenem Chloroform vorgelegt. 2,6 Teile Sulfurylchlorid werden bei 30 bis 40°C zugetropft. Die Mischung wird 7 Stunden bei 40°C gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein viskoses Öl zurück, das durch Verteilung in Wasser/Methylenchlorid gereinigt werden kann. Man erhält 7,6 Teile N-(n-Propyl)-N'-(3-isobutoxycarbonyl-thien-4-yl)-harnstoff.

¹H-NMR: δ = 7,7 und 8,0 (2 Dubletts, 2 Thiophen-H)

Entsprechend können beispielsweise folgende Thiophen-carbonester der Formel I erhalten werden.

| Nr. | R ¹ | R ² | Fp [°C] |
|-----|--------------------|------------------------------------|---------|
| 20 | 1 CH ₃ | CH ₃ | 113-114 |
| | 2 CH ₃ | C ₂ H ₅ | 94- 99 |
| | 3 CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | 152-155 |
| | 4 CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | 122-124 |
| | 5 CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | 117-119 |
| 25 | 6 CH ₃ | s-C ₄ H ₉ | |
| | 7 CH ₃ | t-C ₄ H ₉ | |
| | 8 CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ | |
| | 9 CH ₃ | i-C ₅ H ₁₁ | |
| | 10 CH ₃ | Cyclohexyl | 108-144 |
| 30 | 11 CH ₃ | CH ₂ CH=CH ₂ | |
| | 12 CH ₃ | CH ₂ -C=CH | |
| | 13 CH ₃ | C ₆ H ₅ | |
| | 14 CH ₃ | 4-Chlorphenyl | |
| | 15 CH ₃ | 3-Chlorphenyl | |
| 35 | | | |

| Nr. | R ¹ | R ² | Fp [°C] |
|-----|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------|
| 5 | 16 CH ₃ | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ | |
| | 17 CH ₃ | CH ₃ SCH ₂ CH ₂ | |
| | 18 CH ₃ | ClCH ₂ CH ₂ | |
| | 19 CH ₃ | CH ₃ CH(Cl)CH ₂ | |
| | 20 CH ₃ | (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ | |
| 10 | 21 H | CH ₃ | |
| | 22 H | C ₂ H ₅ | |
| | 23 H | n-C ₃ H ₇ | |
| | 24 H | i-C ₃ H ₇ | |
| | 25 H | n-C ₄ H ₉ | |
| | 26 H | i-C ₄ H ₉ | |
| | 27 C ₂ H ₅ | CH ₃ | |
| 15 | 28 C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| | 29 C ₂ H ₅ | n-C ₃ H ₇ | |
| | 30 C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | |
| | 31 C ₂ H ₅ | n-C ₄ H ₉ | |
| | 32 n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | |
| | 33 n-C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | |
| 20 | 34 n-C ₃ H ₇ | C ₆ H ₁₁ | |
| | 35 i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | |
| | 36 i-C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | |
| | 37 i-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | |
| | 38 i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | |
| | 39 n-C ₄ H ₉ | CH ₃ | |
| | 40 n-C ₄ H ₉ | n-C ₃ H ₇ | |
| | 41 n-C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | |
| 25 | 42 Cyclohexyl | CH ₃ | |
| | 43 Cyclohexyl | C ₂ H ₅ | |
| | 44 Phenyl | CH ₃ | |
| | 45 Phenyl | C ₂ H ₅ | |
| | 46 Phenyl | i-C ₃ H ₇ | |
| 30 | 47 Phenyl | n-C ₃ H ₇ | |
| | 48 4-Chlorphenyl | CH ₃ | |

| Nr. | R ¹ | R ² | Fp [°C] |
|-----|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------|
| 49 | 3-Chlorphenyl | CH ₃ | |
| 50 | 4-Fluorphenyl | CH ₃ | |
| 51 | 4-Isopropyl-phenyl | CH ₃ | |
| 52 | CH ₃ | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ | 153-157 |
| 53 | i-C ₃ H ₇ | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ | |
| 54 | i-C ₃ H ₇ | Cyclohexyl | 114-118 |
| 55 | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | viskos |
| 56 | i-C ₄ H ₉ | n-C ₃ H ₇ | |

Die Thiophen-carbonester der Formel I können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isocetylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl-ether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-
granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an festen
Trägerstoffen hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind
Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele,
5 Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Krei-
de, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium-
und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,
Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
Ammoniumnitrat, Earnstoffe und pflanzliche Produkte, wie
10 Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellu-
losepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichts-
prozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent,
15 Wirkstoff.

Beispiele für Formulierungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1
20 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und
erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form klein-
ster Tropfen geeignet ist.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 3 werden in einer
25 Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol,
10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis
10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-
amid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-
sulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungs-
30 produktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl
besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der
Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man
eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des
Wirkstoffs enthält.

- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 4 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- V. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 10 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 20 Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation der Wirkstoffe bzw. der Mittel kann im Voraufaufverfahren oder im Nachaufaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für die Kulturpflanzen weniger verträglich, so können auch Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bodenart, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,1 bis 5 kg/ha und mehr, vorzugsweise 0,5 bis 3 kg/ha.

Die herbizide Wirkung von Verbindungen der Formel I wird durch Gewächshausversuche gezeigt:

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat.

- Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt flach eingesät. Unmittelbar danach werden die Wirkstoffe bei Vorauflaufbehandlung auf die Erdoberfläche aufgebracht. Sie werden hierzu in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen gespritzt. Die Aufwandmengen betragen dabei 3,0 und 1,0 kg Wirkstoff/ha. Nach dem Aufbringen der Mittel werden die Gefäße leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach werden die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen sind. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wird.
- Für die Nachauflaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und danach behandelt. Die für die Nachauflaufanwendung eingesetzten Soja- und Reispflanzen werden in einem mit Torfmull (peat) angereicherten Substrat angezogen, um ein günstigeres Wachstum zu gewährleisten. Zur Nachauflaufbehandlung werden entweder direkt gesäte und in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen ausgewählt, oder aber sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Eine Abdeckung unterbleibt bei der Nachauflaufbehandlung. Die Aufwandmenge beträgt beispielsweise 1,0 kg Wirkstoff/ha.
- Die Versuchsgefäße werden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 30°C) und für solche gemäßigter Klimate 15 bis 25°C bevorzugt werden. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit werden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wird ausgewertet. Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis

100. Dabei bedeutet 0 keine Schädigung oder normaler
Auflauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige
Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile.

5 Die Testpflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:
Arachys hypogaea (Erdnüsse), Avena fatua (Flughäfer),
Chenopodium album (Weißer Gänsefuß), Galium aparine
(Klettenlabkraut), Gossypium hirsutum (Baumwolle), Lamium
10 amplexicaule (stengelumfassende Taubnessel), Mercurialis
annua (einjähriges Bingelkraut), Oryza sativa (Reis),
Sinapis alba (weißer Senf), Solanum nigrum (schwarzer
Nachtschatten), Triticum aestivum (Weizen) und Veronica
spp. (Ehrenpreisarten).

15 Bei Voraufaufanwendung zeigen beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3 und 10 eine beachtliche herbizide
Aktivität, insbesondere gegen Sinapis alba. Ferner
bekämpft Verbindung Nr. 4 bei dieser Anwendungsmethode
unerwünschte breitblättrige Pflanzen selektiv in Weizen.

20 Bei Nachaufaufanwendung bekämpft beispielsweise Verbindung Nr. 1 eine ganze Reihe unerwünschter breitblättriger
Pflanzen.

25 In Anbetracht der Verträglichkeit und der Vielseitigkeit
der Applikationsmethoden, können die erfindungsgemäßen
Verbindungen noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen
zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt
werden.

30 In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

BASF Aktiengesellschaft

- 20 -

23

C.Z. 0050/36386

| | Botanischer Name | Deutscher Name |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| | Allium cepa | Küchenzwiebel |
| | Ananas comosus | Ananas |
| 5 | Arachis hypogaea | Erdnuß |
| | Asparagus officinalis | Spargel |
| | Avena sativa | Hafer |
| | Beta vulgaris spp. altissima | Zuckerrübe |
| | Beta vulgaris spp. rapa | Futterrübe |
| 10 | Beta vulgaris spp. esculenta | Rote Rübe |
| | Brassica napus var. napus | Raps |
| | Brassica napus var. napobrassica | Kohlrübe |
| | Brassica napus var. rapa | Weißer Rübe |
| | Brassica rapa var. silvestris | Rübsen |
| 15 | Camellia sinensis | Teestrauch |
| | Carthamus tinctorius | Saflor - Färberdistel |
| | Carya illinoensis | Pekannußbaum |
| | Citrus limon | Zitrone |
| | Citrus maxima | Pampelmuse |
| 20 | Citrus reticulata | Mandarine |
| | Citrus sinensis | Apfelsine, Orange |
| | Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica) | Kaffee |
| | Cucumis melo | Melone |
| | Cucumis sativus | Gurke |
| 25 | Cynodon dactylon | Bermudagrass |
| | Daucus carota | Möhre |
| | Elaeis guineensis | Ölpalme |
| | Fragaria vesca | Erdbeere |
| 30 | Glycine max | Sojabohne |
| | Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum Gossypium herbaceum Gossypium vitifolium) | Baumwolle |
| | Helianthus annuus | Sonnenblume |

BASF Aktiengesellschaft

- 21 -

O. Z. 0050/36386

| | Botanischer Name | Deutscher Name |
|----|------------------------------------------------------|----------------------------|
| | <i>Helianthus tuberosus</i> | Topinambur |
| | <i>Hevea brasiliensis</i> | Parakautschukbaum |
| 5 | <i>Hordeum vulgare</i> | Gerste |
| | <i>Humulus lupulus</i> | Hopfen |
| | <i>Ipomoea batatas</i> | Süßkartoffeln |
| | <i>Juglans regia</i> | Walnußbaum |
| | <i>Lactuca sativa</i> | Kopfsalat |
| 10 | <i>Lens culinaris</i> | Linse |
| | <i>Linum usitatissimum</i> | Faserlein |
| | <i>Lycopersicon lycopersicum</i> | Tomate |
| | <i>Malus</i> spp. | Apfel |
| | <i>Manihot esculenta</i> | Maniok |
| 15 | <i>Medicago sativa</i> | Luzerne |
| | <i>Mentha piperita</i> | Pfefferminze |
| | <i>Musa</i> spp. | Obst- u. Mehlbanane |
| | <i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>) | Tabak |
| 20 | <i>Olea europaea</i> | Ölbaum |
| | <i>Oryza sativa</i> | Reis |
| | <i>Panicum miliaceum</i> | Rispenhirse |
| | <i>Phaseolus lunatus</i> | Mondbohne |
| | <i>Phaseolus mungo</i> | Erbsenbohne |
| 25 | <i>Phaseolus vulgaris</i> | Buschbohnen |
| | <i>Pennisetum glaucum</i> | Perl- oder Rohrkolbenhirse |
| | <i>Petroselinum crispum</i> spp. <i>tuberosum</i> | Wurzelpetersilie |
| | <i>Picea abies</i> | Rotfichte |
| 30 | <i>Abies alba</i> | Weißtanne |
| | <i>Pinus</i> spp. | Kiefer |
| | <i>Pisum sativum</i> | Gartenerbse |
| | <i>Prunus avium</i> | Süßkirsche |
| | <i>Prunus domestica</i> | Pflaume |
| 35 | <i>Prunus dulcis</i> | Mandelbaum |

| | Botanischer Name | Deutscher Name |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| | <i>Prunus persica</i> | Pfirsich |
| | <i>Pyrus communis</i> | Birne |
| 5 | <i>Ribes sylvestre</i> | Rote Johannisbeere |
| | <i>Ribes uva-crispa</i> | Stachelbeere |
| | <i>Ricinus communis</i> | Rizinus |
| | <i>Saccharum officinarum</i> | Zuckerrohr |
| | <i>Secale cereale</i> | Roggen |
| 10 | <i>Sesamum indicum</i> | Sesam |
| | <i>Solanum tuberosum</i> | Kartoffel |
| | <i>Sorghum bicolor</i> (s. <i>vulgare</i>) | Mohrenhirse |
| | <i>Sorghum dochna</i> | Zuckerhirse |
| | <i>Spinacia oleracea</i> | Spinat |
| 15 | <i>Theobroma cacao</i> | Kakaobaum |
| | <i>Trifolium pratense</i> | Rotklee |
| | <i>Triticum aestivum</i> | Weizen |
| | <i>Vaccinium carymbosum</i> | Kulturheidelbeere |
| | <i>Vaccinium vitis-idaea</i> | Preißeelbeere |
| 20 | <i>Vicia faba</i> | Pferdebohnen |
| | <i>Vigna sinensis</i> (V. <i>unguiculata</i>) | Kuhbohne |
| | <i>Zea mays</i> | Mais |
| 25 | Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Thiophen-carbonester der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als | |
| 30 | Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate und andere in Betracht. | |
| 35 | | |

5 "Außerdem kann es von Nutzen sein, die Thiophen-carbonester
der Formel I bzw. sie enthaltende herbizide Mittel allein
oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit
weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszu-
10 bringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von
Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien.
Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalz-
lösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder Spuren-
elementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nicht-
15 phytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

15

20

25

30

35